

58

PCT/JP00/06408

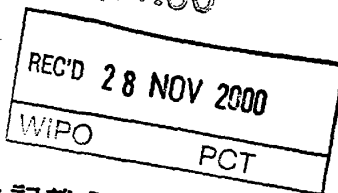
09/926557
09.11.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JP00/6408

EJU



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1999年 9月20日

出 願 番 号
Application Number:

平成11年特許願第265280号

出 願 人
Applicant (s):

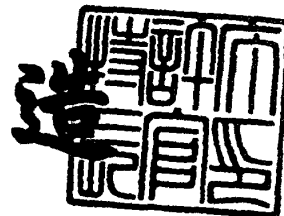
三菱レイヨン株式会社

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 9月29日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3080241

【書類名】 特許願

【整理番号】 P991108

【提出日】 平成11年 9月20日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 33/00

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目 1 番 6 0 号 三菱レイ
ヨン株式会社 商品開発研究所内

【氏名】 笠井 俊宏

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市東区砂田橋四丁目 1 番 6 0 号 三菱レイ
ヨン株式会社 商品開発研究所内

【氏名】 土橋 徹

【特許出願人】

【識別番号】 000006035

【氏名又は名称】 三菱レイヨン株式会社

【代理人】

【識別番号】 100070219

【弁理士】

【氏名又は名称】 若林 忠

【電話番号】 03-3585-1882

【選任した代理人】

【識別番号】 100088328

【弁理士】

【氏名又は名称】 金田 暢之

【選任した代理人】

【識別番号】 100106138

【弁理士】

【氏名又は名称】 石橋 政幸

【選任した代理人】

【識別番号】 100106297

【弁理士】

【氏名又は名称】 伊藤 克博

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015129

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 アクリル系プラスチック組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 塩化ビニル系重合体を含有せず、平均粒子径が 500 nm 以上の一次粒子から構成されるアクリル系重合体微粒子 (A)、可塑剤 (B) 及び無機充填材 (C) を必須構成成分として含有するアクリル系プラスチック組成物であって、

剪断速度 10000 sec^{-1} における粘度が $0.1 \sim 1.0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (25°C) であり、かつ剪断速度 0.42 sec^{-1} における粘度が $100 \sim 1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (25°C) であることを特徴とするアクリル系プラスチック組成物。

【請求項 2】 塩化ビニル系重合体を含有せず、平均粒子径が 500 nm 以上の一次粒子から構成されるアクリル系重合体微粒子 (A)、可塑剤 (B) 及び無機充填材 (C) を必須構成成分として含有するアクリル系プラスチック組成物であって、

剪断速度 10000 sec^{-1} における粘度が $0.3 \sim 0.8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (25°C) であり、かつ剪断速度 0.42 sec^{-1} における粘度が $200 \sim 600 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ (25°C) であるアクリル系プラスチック組成物。

【請求項 3】 無機充填材 (C) が少なくとも、平均粒子径 $2.0 \mu\text{m}$ 未満の無機充填材 (C1) および平均粒子径 $2.0 \mu\text{m}$ 以上の無機充填材 (C2) より構成され、無機充填材 (C1) と (C2) の構成比率 (質量比) が $30/70 \sim 70/30$ であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のアクリル系プラスチック組成物。

【請求項 4】 可塑剤 (B) の 50 質量%以上が炭素数 7~10 の脂肪族アルコールのフタル酸ジエステルであることを特徴とする請求項 1、2 又は 3 記載のアクリル系プラスチック組成物。

【請求項 5】 請求項 1~4 のいずれか 1 項に記載のアクリル系プラスチック組成物を用いたコーティング材。

【請求項 6】 請求項 1~4 のいずれか 1 項に記載のアクリル系プラスチック組成物を用いたシーリング材。

【請求項 7】 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のアクリル系プラスチック組成物を用いた自動車用ボディーシーラー材。

【請求項 8】 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のアクリル系プラスチック組成物を用いた自動車用アンダーコート材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、良好な粘度に調整されたアクリル系プラスチック組成物に関する。さらに詳しくはエアレススプレー等への加工適性を有し、かつ静止時のタレの発生が抑えられたコーティング材またはシーリング材として好適なアクリル系プラスチック組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

ポリマー微粒子を可塑剤に分散させてなるプラスチックは、コーティング材やシーリング材として重要な材料であり、その使用範囲は多岐にわたる。

【0003】

たとえば自動車の車体においては、そのフロア下部やホイールハウス部等に、耐チップング性、防錆、防音等を付与する目的で、耐チップング用塗料組成物（以後「アンダーコート」と略する）が塗布される。また車体を構成する鋼板の接合部や継目部等には、水密性、気密性、防塵性、防錆性、制振性等を付与する目的で、シーリング用組成物（以後「ボディーシーラー」と略する）が施される。

【0004】

こうしたコーティング材やシーリング材に用いるプラスチックとしては、従来より塩化ビニル系プラスチックが好適な材料として使用されてきた。塩化ビニル系プラスチックは、厚膜でゴム弾性に富む塗膜を形成でき、かつ密着性や充填性、作業性といった点で優れているため、こうした用途における要求性能をほぼ満足するものであった。

【0005】

ところが近年になって、塩化ビニル系重合体を焼却した時に発生する塩化水素

ガスが焼却炉の損傷や酸性雨の原因になるなど、いくつかの弊害がクローズアップされるようになった。さらに最近ではダイオキシン等きわめて毒性が高い物質の発生原因として塩化ビニル系重合体が指摘され、人体や地球環境への悪影響などが懸念されようになった。

【 0 0 0 6 】

こうした状況に至り、塩化ビニル系重合体を含有しない代替材料の開発が早急に望まれるようになっている。

【 0 0 0 7 】

そこで特開平 7 - 2 3 3 2 9 9 号公報や特開平 8 - 2 9 5 8 5 0 号公報などでは、アクリル系重合体微粒子を用いたアクリル系プラスチック（アクリルソル）組成物が提案されている。

【 0 0 0 8 】

これらのプラスチックでは塩化ビニル系重合体を含有していないため、上述したような塩化水素ガスやダイオキシンの発生といった弊害が無く、塩化ビニル系プラスチックの代替材料としては有力である。

【 0 0 0 9 】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、従来の公報により提案されてきたアクリル系プラスチック組成物は、アンダーコート等のコーティング材やボディーシーラー等のシーリング材に用いられることはなかった。この理由は、従来のアクリル系プラスチック組成物が、こうした用途において必要とされる加工適性を満足していなかったためである。

【 0 0 1 0 】

具体的にアンダーコート及びボディーシーラーを例にとって説明する。アンダーコート及びボディーシーラーは通常エアレススプレーで塗布されるが、従来のアクリル系プラスチックはエアレススプレー適性などの加工適性が不良だったため、これらの用途に用いることができなかったのである。

【 0 0 1 1 】

たとえば特開平 8 - 3 4 1 1 号公報で提案されているアクリル系プラスチック

では、塗布ムラの発生しにくい低粘度のレオロジー特性を実現している。しかしこのようなアクリル系プラスチックを用いてエアレススプレーで塗布した場合、塗料のタレを発生してしまい、せっかくの塗装面が破壊されて十分な膜厚を維持することができない。したがってアンダーコートあるいはボディーシーラーとして用いた時の物性や外観が著しく低下してしまう。

【0012】

また同じアクリル系プラスチックを用いて、タレを防止するために可塑剤量を減らして高粘度化させた場合、タレは発生しなくなるが粘度が高すぎるためにエアレススプレーで塗布を行うこと自体が不可能となり、上記の用途に供することができない。

【0013】

以上のように、従来のアクリル系プラスチック組成物は、塩化ビニル系プラスチック組成物の代替材料として有力視されてはいるものの、自動車のアンダーコートやボディーシーラーをはじめとする多くのコーティング材およびシーリング材の用途において、エアレススプレー等の加工方法に適した材料設計がなされていない為に、実質的に代替材料として用いることができない状態であった。

【0014】

そこで、本発明が課題とするところは、

- ①塩化ビニル系重合体を含有しない、
- ②エアレススプレー等の加工方法に対する適性が良好である、
- ③静止時にタレが発生しない、

という点を満足するアクリル系プラスチック組成物を提案することにある。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題について鋭意検討した結果、アクリル系プラスチック組成物がエアレススプレー適性などの加工適性を満足するためには、ゾルのレオロジー特性を最適化する必要があることを見出し、かつその最適領域を見出すことに成功して本発明に至った。

【0016】

すなわち本発明は、塩化ビニル系重合体を含有せず、平均粒子径が500nm以上の一次粒子から構成されるアクリル系重合体微粒子(A)、可塑剤(B)及び無機充填材(C)を必須構成成分として含有するアクリル系プラスチックゾルであって、

剪断速度 10000 sec^{-1} における粘度が $0.1\sim 1.0\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (25°C)であり、かつ剪断速度 0.42 sec^{-1} における粘度が $100\sim 1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (25°C)であることを特徴とするアクリル系プラスチックゾル組成物に関する。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明の好適な実施の形態について詳細に説明する。プラスチックゾル組成物のコーティング材の例としてアンダーコート、シーリング材の例としてボディーシーラーを取り上げて説明する。

【0018】

本発明のアクリル系プラスチックゾル組成物は、剪断速度 10000 sec^{-1} で測定した見かけ粘度が $0.1\sim 1.0\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (25°C)であることが必要である。この剪断速度での粘度が $1.0\text{ Pa}\cdot\text{s}$ よりも高い場合には、エアレススプレーによる高い剪断応力を受けた時に高粘度であるため、細かな霧化ができず、均一で平滑な塗装面が得られない。またこの剪断速度での粘度が $0.1\text{ Pa}\cdot\text{s}$ よりも低い場合には、通常のエアレススプレー塗装条件では霧化した粒子が飛散しやすくなり、かえって塗装作業性を損なうことになる。したがって、剪断速度 10000 sec^{-1} での粘度は $0.1\sim 1.0\text{ Pa}\cdot\text{s}$ であることが必要である。好ましくは $0.3\sim 0.8\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (25°C)の範囲内にあることが、塗布膜厚やスプレー条件によらず均一な塗装ができるため好適である。

【0019】

また本発明のアクリル系プラスチックゾル組成物は、剪断速度 0.42 sec^{-1} における粘度が $100\sim 1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ (25°C)であることが必要である。この剪断速度での粘度が $100\text{ Pa}\cdot\text{s}$ よりも低い場合には、塗装されたプラスチックゾル組成物が静止時にタレを生じるため、例えば耐チップング性塗膜として必要

なだけの十分な厚みを持った塗膜を形成することが困難となる。逆に $1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ より高い場合には、ヨリが生じて仕上がり外観が低下しやすい。したがって、切断速度 0.42 sec^{-1} における粘度は $100 \sim 1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ であることが必要である。好ましくは $200 \sim 600 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の範囲内にあることが、塗布膜厚やスプレー条件によらず均一な塗装ができるため好適である。

【0020】

本発明で用いるアクリル系重合体微粒子 (A) は、その平均粒子径が 500 nm 以上であることが必要である。平均粒子径が 500 nm 未満の重合体微粒子を用いた場合、重合体微粒子が有する表面積が非常に広いため、これより得られるプラスチックの粘度が非常に高くなりやすく、可塑剤の配合量や無機充填剤の配合量などを調整したとしても本発明で目的とするレオロジー特性を実現することが難しくなる。また、平均粒子径の上限は、短時間での速やかな溶融・成膜を実現するために $10 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

【0021】

また本発明で用いるアクリル系重合体微粒子 (A) は、塩化ビニル系重合体を含有しないことが必要である。塩化ビニル系重合体を含有する場合、これを焼却した場合に塩化水素ガスを発生し、焼却炉を損傷したり、これが大気に放出された時に酸性雨の原因となるため不適當である。またダイオキシンの発生原因としても懸念されるため不適當である。

【0022】

また本発明で用いるアクリル系重合体微粒子 (A) は、モノマーの主成分すなわち $50 \text{ mol} \%$ 以上がメチルメタクリレートで重合されるアクリル系共重合体またはポリメチルメタクリレートであることが好ましい。メチルメタクリレートが $50 \text{ mol} \%$ 以上であると、重合体のガラス転移温度、可塑剤との相溶性の点で、プラスチックの貯蔵安定性が向上する。

【0023】

メチルメタクリレート以外の組成は特に限定はせず、アクリル系、スチレン系、ブタジエン系、酢酸ビニル系等のモノマー群から幅広く選択することが可能である。

【 0 0 2 4 】

すなわち、たとえば薄膜で高い耐チップング性を発現したい場合には、ゴム弾性に優れたアクリル系モノマー／スチレン／ブタジエン共重合体を利用し、上塗り塗料への可塑剤の移行を防止したい場合には、可塑剤との相溶性に優れるアクリル系重合体またはアクリル系モノマー／酢酸ビニル共重合体を利用する等、目的に応じて任意に選ぶことができる。

【 0 0 2 5 】

上述のモノマーの例としては、例えばアルキル（メタ）アクリレートの例として、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート等の直鎖アルキルアルコールの（メタ）アクリレート類、あるいはシクロヘキシル（メタ）アクリレート等の環式アルキルアルコールの（メタ）アクリレート類などが挙げられる。中でも好ましくは、メチル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、*i*-ブチル（メタ）アクリレート、*t*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレートが挙げられる。

【 0 0 2 6 】

その他のモノマーの例としては、メタクリル酸、アクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、メタクリル酸 2-サクシノロイルオキシエチル-2-メタクリロイルオキシエチルコハク酸、メタクリル酸 2-マレノロイルオキシエチル-2-メタクリロイルオキシエチルマレイン酸、メタクリル酸 2-フタロイルオキシエチル-2-メタクリロイルオキシエチルフタル酸、メタクリル酸 2-ヘキサヒドロフタロイルオキシエチル-2-メタクリロイルオキシエチルヘキサヒドロフタル酸等のカルボキシル基含有モノマー、アリルスルホン酸等のスルホン酸基含有モノマー、アセトアセトキエチル（メタ）アクリレート等のカルボニル基含有（メタ）アクリレート類、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシル基含有（メタ）アクリレート類、グリシジル（メタ）アクリレート等のエ

ポキシ基含有（メタ）アクリレート類、N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のアミノ基含有（メタ）アクリレート類、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等の多官能（メタ）アクリレート類、さらに、アクリルアミド及びその誘導体として例えばジアセトンアクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-エトキシメチルアクリルアミド、N-ブトキシメチルアクリルアミド等、さらには、スチレン及びその誘導体、酢酸ビニル、ウレタン変性アクリレート類、エポキシ変性アクリレート類、シリコーン変性アクリレート類、等が広く利用可能であり、用途に応じて使い分けることが可能である。

【0027】

本発明で用いる無機充填材（C）は特に限定されないが、好ましくは平均粒子径が $2.0\mu\text{m}$ 未満の無機充填材（C1）と平均粒子径 $2.0\mu\text{m}$ 以上の無機充填材（C2）とを質量比率にして30/70～70/30の範囲内で併用することが好適である。

【0028】

平均粒子径が $2.0\mu\text{m}$ 未満の無機充填材（C1）は低剪断速度での粘度を上げるのに有効であり、塗布されたプラスチックのタレ防止剤として機能する。無機充填材（C1）の上記質量比率が30/70～70/30の範囲内にいることによって、効率よくタレ防止効果を得ることができる。

【0029】

また平均粒子径が $2.0\mu\text{m}$ 以上の無機充填材（C2）は高剪断速度での粘度を下げるのに有効であり、エアレススプレー適性を付与するために機能する。無機充填材（C2）の上記質量比率が30/70～70/30の範囲内にいることによって、効率よくエアレススプレー適性の改良効果を得ることができる。

【0030】

無機充填材（C）の種類は特に限定しないが、汎用性や価格、取り扱い性、比重、品揃えの豊富さ等の点から、炭酸カルシウムが好ましい。また、これ以外に

は、水酸化アルミニウム、パライタ、クレー、コロイダルシリカ、マイカ粉、珪砂、珪藻土、カオリン、タルク、ペンナイト、ガラス粉末、酸化アルミニウム、酸化チタン、カーボンブラック、等が挙げられる。

【0031】

本発明で用いる可塑剤（B）は特に限定しないが、好ましくは全可塑剤の50質量%以上が炭素数7～10の脂肪族アルコールのフタル酸ジエステルであることが好適である。これはフタル酸ジエステル化合物が工業的に容易に製造でき、安価で入手しやすいためである。また炭素数が6以下の脂肪族アルコールのフタル酸ジエステルに較べて沸点や蒸気圧が低く、プラスチックを加熱成膜する過程における揮散の可能性がきわめて低いからである。また炭素数が11以上の脂肪族アルコールのフタル酸ジエステルに較べて極性が高く、かつ分子量が低いため、加熱成膜時に重合体微粒子を良好に可塑化し、強度や伸度をはじめとする塗膜物性の向上が可能だからである。

【0032】

このような可塑剤の例としては、ジ-2-エチルヘキシルフタレート（DOP）、ジ-*i*-ノニルフタレート（DINP）、ジ-*n*-ノニルフタレート（DNP）、ジ-*i*-デシルフタレート（DIDP）等が挙げられる。

【0033】

これ以外の可塑剤としては、ジ-*n*-ブチルフタレート（DBP）、ジヘキシルフタレート等のジアルキルフタレート系、ブチルベンジルフタレート（BBP）等のアルキルベンジルフタレート系、ジブチルアジペート、ジオクチルアジペート（DOA）、ジブチルセバケート、ジオクチルセバケート（DOS）等の二塩基酸エステル系、アセチルトリブチルシトレート（ATBC）等のクエン酸エステル系、グリセリンの脂肪酸エステル系等、トリアルキルホスフェート、トリクレシルホスフェート（TCP）等のリン酸エステル系、ポリエステル系、ポリエーテル系、他にエポキシ化アマニ油、エポキシ化大豆油等の変性植物油系など、広く用いることが可能である。

【0034】

これらはそれぞれの可塑剤に応じた特質、すなわち耐寒性、難燃性、耐油性、

低粘度、低チキソ性等を、プラスチゾルに要求される物性に応じて配合することができる。

【0035】

またこれらの可塑剤は1種を単独で用いるだけでなく、目的に応じて2種以上の可塑剤を混合して用いることも可能である。

【0036】

本発明のプラスチゾル組成物の好ましい配合比率、すなわちアクリル系重合体微粒子(A)、可塑剤(B)、充填材(C)の好ましい配合比率は、アクリル系重合体微粒子(A)を100質量部とした場合、可塑剤(B)が80～200質量部、充填材(C)が50～400質量部である。可塑剤および充填材の配合比率がこの範囲にある場合、加熱して得られる塗膜の強伸度のバランスが好適であり、また目的とするプラスチゾル粘度を実現することも容易である。

【0037】

これ以外の添加剤の配合比率は、添加剤の種類によって適宜設定され、多少の変動はあるが、添加剤の所望の効果が発現する配合比率であって、アクリル系重合体微粒子(A)を100質量部とした場合、40質量部以下が好ましく、さらには20質量部以下がより好ましい。

【0038】

本発明で用いるアクリル系重合体微粒子(A)の構造は、粒子中心部から周辺部に向けて断面において同心円状に2段階以上の組成の異なる重合体層を有するもので、かつ可塑剤に対する相溶性が外層よりも内層の方が高いものであることが好ましい。これにより、プラスチゾル組成物の高い貯蔵安定性と加熱時のゲル化成膜性の両立を図ることができる。なおゲル化成膜性とは、可塑剤中に分散した重合体粒子が加熱により可塑剤を吸収して膨潤を開始し、最終的には溶解して高分子鎖が均一に絡み合った塗膜を形成する性能を言う。

【0039】

重合体微粒子の内層に可塑剤との相溶性が高い組成を用いることが好ましい理由は、加熱時の可塑剤による重合体の膨潤・溶解が速やかに行われるためであり、またいったん成膜した後に該塗膜が可塑剤を保持するため、すなわち可塑剤が

ブリードアウトしないためである。また重合体微粒子の外層に可塑剤との相溶性が低い組成を用いることが好ましい理由は、相溶性が高い組成のみ（内層のみ）では常温で保存時にも膨潤・溶解が進行しやすいため、保護層として相溶性が低い外層を設けることによりこれを抑制できるからである。

【0040】

一般に、塩化ビニル系重合体に代表されるハロゲン系重合体が強分子間凝集力を有するのに対して、アクリル系重合体など非ハロゲン系重合体は比較的分子間凝集力が低い。塩化ビニル系重合体では強い分子間凝集力により、上記のような同心円状に組成の異なる粒子構造を有していなくても、貯蔵中の可塑剤の侵入速度が低く、プラスチックの貯蔵安定性が良好になる。これに対して、アクリル系重合体などの非ハロゲン系重合体では比較的分子間凝集力が小さいものの、上記のような同心円状に組成が異なる粒子構造により組成に傾斜を設けて可塑剤の侵入速度に傾斜をつけることによって、プラスチックの高い貯蔵安定性と加熱時のゲル化成膜性を両立することが可能となる。

【0041】

このような粒子構造の例として、たとえばコア重合体とシェル重合体の2層から成るコア-シェル型粒子や、3段階以上の層構造から成る多段階型粒子、あるいはこれらの各層を非常に薄くして連続的に近い組成変化を有するグラディエント型粒子などが挙げられる。中でも、重合体の調製の容易さ等から考えて、コア-シェル型粒子が有利であるが、これに限定されるものではない。

【0042】

このような構造を有する粒子は、水系媒体中での乳化重合、シード乳化重合、ソープフリー重合、懸濁重合、微細懸濁重合などの重合技術を利用して製造することが可能である。また水系媒体でなくとも、有機媒体中での分散重合、あるいは水/有機混合媒体中での分散重合、さらには有機媒体中での沈殿重合などが利用可能である。また目的に応じてこれらの重合技術を複数個組み合わせた複合的な重合技術を用いることも可能である。

【0043】

中でも、コア-シェル型粒子などの粒子構造を制御したい場合には、乳化重合、

シード乳化重合、ソープフリー重合を用いることが実用的であり、粒子構造を制御しやすい点、また得られる重合体の分子量が高く塗膜の物性が良好になる点などから好ましい。また微細懸濁重合も、比較的容易に比表面積が最適範囲にある重合体微粒子が得られる点、重合後のアルカリ加水分解などの後処理によりコア-シェル構造を導入できる点などから好ましい。

【0044】

これらの重合技術により得られる重合体分散液から重合体を回収する方法は特に限定せず、噴霧乾燥法（スプレードライ法）、凝固法、凍結乾燥法、遠心分離法、濾過法など広く利用することが可能である。中でも噴霧乾燥法は粒子の性状を制御しやすい点や生産性などの点で優れている。

【0045】

本発明のプラスチゾルは、用途に応じて無機充填材（C）以外に各種の添加剤（材）を配合することが可能である。例えば、ミネラルターペン、ミネラルスピリット等の希釈剤、さらに消泡剤、防黴剤、防臭剤、抗菌剤、界面活性剤、滑剤、紫外線吸収剤、香料、発泡剤、レベリング剤、接着剤、等を自由に配合することが可能である。

【0046】

またさらに本発明のプラスチゾル組成物は、密着助剤としてブロックイソシアネート及び／または活性水素を持つアミノ基を含有するアミノ化合物を配合し、これをカチオン電着板に塗布して用いることができる。これらの化合物は、プラスチゾル塗膜-密着助剤-カチオン電着板の3者が化学的に結合されて強固に密着することができるためであり、これによって例えば塗膜の耐チップング性や制振性、防水性等が著しく改良する効果が期待される。

【0047】

【実施例】

以下に、本発明を実施例を用いて説明する。実施例中の評価方法は以下の通りである。

【0048】

〔低剪断速度時の粘度測定〕

上記のようにして得られたプラスチゾル組成物を恒温水槽にて 25℃ に調温した後、Brookfield 型粘度計（東機産業（株）製、BH 型粘度計、7 号ロータ）を用いて、回転数 2 rpm において粘度を測定した（単位：Pa・s）。この時の剪断速度は 0.42 sec^{-1} に相当する。

【0049】

〔高剪断速度時の粘度測定〕

得られたプラスチゾル組成物を恒温水槽にて 25℃ に調温した後、ハーキュレス高剪断粘度計（熊谷理機工業（株）製）にて粘度測定を行った。測定条件は C 型ボブを用い、0 rpm から開始して 8800 rpm まで 30 秒かけて連続的に回転数を上昇させた時の粘度変化を測定した。この時の剪断速度は最高で約 38000 sec^{-1} であるが、ここでは得られた剪断速度－粘度のグラフより、剪断速度が 10000 sec^{-1} の時の粘度を読みとった。

【0050】

〔エアレススプレー適性〕

カチオン電着板（ダル鋼板にエポキシ系のカチオン型電着塗料を塗布したもの）に対して、実施例および比較例の各プラスチゾル組成物を、ノズルチップ GG O-517（日本グレイ（株）製、チップ口径 0.432 mm）を装着したエアレススプレーガンを用いて塗装した。塗装ガンは試験板より約 30 cm 離れた距離で噴霧し、カチオン電着板に対して直角になるようにした。噴霧圧力は 1.3 MPa、温度は約 25℃ であった。エアレススプレー適性を以下のように評価した。

◎：ゾルが細かい霧となって噴霧され、噴出圧力も安定している。

○：ゾルが細かい霧となって噴霧される。

△：霧化されたゾルの液滴が粗く、噴出圧力が一定しない。

×：上記の条件では噴出することができない。

【0051】

〔塗膜の外観〕

エアレススプレー塗布された塗装面の仕上がり外観について、目視によりその表面状態を観察し、目立った凹凸の有無およびヨリの発生の有無等を調べ、以下

のように評価した。

◎：凹凸やヨリが発生せず、非常に滑らかな表面状態を有する。

○：凹凸もヨリもほとんど発生していない。

×：凹凸またはヨリが発生している。

【0 0 5 2】

〔耐タレ性〕

上記により塗布された試験板を垂直に立てて30分放置した後、140℃で20分加熱を行い成膜させた。そして塗膜にタレが発生しない最も厚いの膜厚（タレ限界膜厚）を測定した。測定した膜厚により以下のように評価した。

◎：4 mm以上

○：2 mm以上4 mm未満

×：2 mm未満

【0 0 5 3】

〔密着性〕

上記のエアレススプレー適性試験と同様にして、塗布膜厚が1000 μ mになるように塗布し、次いで140℃×20分加熱を行い、成膜した。この塗装試験板に縦横に2 mm間隔でそれぞれ11本の平行線を金属面に達するまでナイフで入れ、4 cm²の中に10×10=100個の罫目ができるように碁盤目状の切り傷を付けた。この塗布面にセロハンテープを当ててしっかりと密着させた後、勢い良く引っ張って剥離させ、カチオン電着板から剥離してセロハンテープに付着したプラスチック組成物塗膜の罫目数を数えた。塗膜が剥離した罫目数により以下のように評価した。

◎：90以上

○：70以上90未満

×：70未満

【0 0 5 4】

〔重合体微粒子（A1）の調製〕

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した5リットルの4つ口フラスコに、純水1414 gを入れ、30分間十分に窒素ガスを通気し、

純水中の溶存酸素を置換した。窒素ガス通気を停止した後、メチルメタクリレート 45.6 g、n-ブチルメタクリレート 34.9 g を入れ、150 rpm で攪拌しながら 80℃ に昇温した。内温が 80℃ に達した時点で、28 g の純水に溶解した過硫酸カリウム 0.70 g を一度に添加し、ソープフリー重合を開始した。そのまま 80℃ にて攪拌を 60 分継続し、シード粒子分散液を得た。

【0055】

引き続きこのシード粒子分散液に対して、モノマー乳化液（メチルメタクリレート 638.4 g、n-ブチルメタクリレート 487.8 g、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ペレックス O-TP）9.80 g、純水 490.0 g を混合攪拌して乳化したもの）を 3 時間かけて滴下し、引き続き 80℃ にて 1 時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。

【0056】

引き続きこの重合体分散液に対して、モノマー乳化液（メチルメタクリレート 294.6 g、i-ブチルメタクリレート 179.1 g、メタクリル酸 14.5 g、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム（花王（株）製、商品名：ペレックス O-TP）4.20 g、純水 210.0 g を混合攪拌して乳化したもの）を 1.5 時間かけて滴下し、引き続き 80℃ にて 1 時間攪拌を継続して、重合体分散液を得た。得られた重合体分散液を室温まで冷却した後、スプレードライヤー（大川原化工機（株）製、L-8 型）を用いて、入口温度 170℃、出口温度 75℃、アトマイザ回転数 25000 rpm にて噴霧乾燥し、重合体微粒子（A1）を得た。

【0057】

〔重合体微粒子（A2）の調製〕

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した 5 リットルの 4 つ口フラスコに純水 924 g および 1% 塩化カリウム水溶液 490 g を入れ、30 分間十分に窒素ガスを通気し、純水中の溶存酸素を置換した。以後の操作は重合体微粒子（A1）の調製と同様に行い、重合体微粒子（A2）を得た。

【0058】

〔重合体微粒子（A3）の調製〕

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した5リットルの4つ口フラスコに、1%塩化カリウム水溶液1414gを入れ、30分間十分に窒素ガスを通気し、純水中の溶存酸素を置換した。以後の操作は重合体微粒子(A1)の調製と同様に行い、重合体微粒子(A3)を得た。

【0059】

[重合体微粒子(A4)の調製]

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した5リットルの4つ口フラスコに、ポリカルボン酸型高分子(花王(株)製、商品名:ポイズ530)14.0gおよび純水1414gを入れ、30分間十分に窒素ガスを通気し、純水中の溶存酸素を置換した。以後の操作は重合体微粒子(A1)の調製と同様に行い、重合体微粒子(A4)を得た。

【0060】

[重合体微粒子(A5)の調製]

温度計、窒素ガス導入管、攪拌棒、滴下漏斗、冷却管を装備した5リットルの4つ口フラスコに、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(花王(株)製、商品名:ネオペレックスNo.25)14.0gおよび純水1414gを入れ、30分間十分に窒素ガスを通気し、純水中の溶存酸素を置換した。以後の操作は重合体微粒子(A1)の調製と同様に行い、重合体微粒子(A5)を得た。

【0061】

[重合体微粒子(A6)、(A7)の調製]

モノマー組成を表4に記載したものに変更した以外は、重合体微粒子(A2)の製造方法と同様にして、重合体微粒子(A6)及び(A7)を製造した。

【0062】

<実施例1>

得られた重合体微粒子(A1)100部に対し、炭酸カルシウムA(日東紛化(株)製NN#500)50部、炭酸カルシウムB(竹原化学(株)製ネオライトSP150)50部、ジイソニルフタレート(DINP)140部、ブロックイソシアネート(共栄社化学(株)製AM-801)5部、ポリアミドポリアミン(富士化成(株)製トーマイド275)5部を添加し、ディスパーミキサー

にて混合・攪拌し、さらに減圧脱泡を行って均一なプラスチゾル組成物を得た。

【0063】

なお、炭酸カルシウムのNN#500の平均粒子径は $4.44\mu\text{m}$ であり、炭酸カルシウムのネオライトSP150の平均粒子径は $0.07\mu\text{m}$ であり、両者の混合比率は50/50（質量比）である。

【0064】

このプラスチゾル組成物を 25°C に保温した後、BH型粘度計で低剪断粘度を測定した結果、剪断速度 0.42sec^{-1} における粘度は $370\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった。また高剪断粘度計で高剪断粘度を測定した結果、剪断速度 10000sec^{-1} における粘度は $0.55\text{Pa}\cdot\text{s}$ であった。

【0065】

このプラスチゾル組成物のエアレススプレー適性を試験した結果、噴霧状況は良好であり、仕上がり外観もヨリが発生せず均一で良好だった。また塗膜のタレも発生せず、十分に厚い塗膜を均一に得ることができた。加熱成膜させた塗膜の密着性は、碁盤目試験の100個の桤のうちセロハンテープに接着されて剥離したものは0個であり、密着性も良好であった。評価結果を表1に示す。

【0066】

＜実施例2～10、比較例1～6＞

表1～表3に示した配合種および配合比率に従った以外は、実施例1と同様にして、均一なプラスチゾル組成物を得た。評価結果を表1～表3に示す。なお、表中の粒径 $0.97\mu\text{m}$ の炭酸カルシウムは、日東粉化（株）製NS#2300を用いた。

【0067】

[各例の考察]

＜実施例1の考察＞

実施例1のプラスチゾル組成物は、一次粒子径が 600nm の重合体微粒子（A1）と、平均粒子径が $0.07\mu\text{m}$ の無機充填材と平均粒径 $4.44\mu\text{m}$ の無機充填材との重量比50：50の配合物とを含有するものである。無機充填材の粒度分布が最適範囲にあり、得られるプラスチゾル組成物の粘度が高剪断速度（

10000 sec^{-1}) で $0.55 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ で低剪断速度 (0.42 sec^{-1}) で $370 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ と最適範囲にあるため、エアレススプレー適性は良好で、凹凸のない平滑な塗装面が得られ、また塗料のタレなども発生せず、きわめて良好な塗布膜が得られた。またここではブロックイソシアネートとポリアミドポリアミンを配合してあるため、カチオン電着板に対する密着性も良好であった。

【0068】

<実施例 2、3 の考察>

実施例 2 及び 3 は、実施例 1 よりも一次粒子径の大きな重合体微粒子 (A2) 及び (A3) を用いた例である。ここで用いた無機充填材は、実施例 1 と同じものを同じ比率で配合した。これらの場合においても、高剪断速度時の粘度および低剪断速度時の粘度ともに最適範囲にあり、エアレススプレー適性をはじめ非常に良好な評価結果が得られた。したがってこの程度の粒子径の重合体微粒子を用いれば、良好な結果が得られることがわかる。

【0069】

<実施例 4、5 の考察>

実施例 4 は、実施例 2 と同じ重合体微粒子を用いているが、無機充填材を粒子径の小さなものだけにし、また可塑剤の量を増やした例である。この場合、高剪断速度時の粘度が最も好ましい範囲よりやや低いものの十分に好ましい範囲にあり、エアレススプレー適性をはじめ良好な結果が得られた。

【0070】

また実施例 5 は、実施例 2 と同じ重合体微粒子と無機充填材を用いているが、無機充填材の配合比率を変えた例である。この場合、高剪断粘度が最も好ましい範囲よりやや高いものの、十分に好ましい範囲にあり、エアレススプレー適性をはじめ良好な結果が得られた。

【0071】

<実施例 6、7>

実施例 6 は、実施例 2 と同じ重合体微粒子を用いているが、無機充填材についてはその粒子径を変えて平均粒径 $0.97 \mu\text{m}$ の無機充填材のみにした例である。この場合、低剪断速度時の粘度が最も好ましい範囲よりやや低いものの十分に

好ましい範囲にあり、良好な評価結果が得られた。

【 0 0 7 2 】

また実施例 7 は、実施例 2 と同じ重合体微粒子と無機充填材を用いているが、可塑剤の量を少なくした例である。この場合、低剪断時の粘度が最も好ましい範囲よりやや高いものの、十分に好ましい範囲にあり、良好な評価結果が得られた。

【 0 0 7 3 】

＜比較例 1、2 の考察＞

比較例 1 は、実施例 4 と同じ重合体微粒子と無機充填材を用いているが、可塑剤の量を大幅に増量して 1 8 0 重量部とした場合である。低剪断速度時の粘度は最適な範囲にあるが、高剪断速度時の粘度は低すぎて必要条件を満たしておらず、その結果、エアレススプレーにおいてプラスチゾルの飛び散りが増えるなどしてエアレススプレー適性が不良であった。

【 0 0 7 4 】

比較例 2 は、実施例 2 と同じ重合体微粒子と無機充填材を用いているが、無機充填材の配合比率が異なり、平均粒子径が $2 \mu\text{m}$ 以下の無機充填材が全無機充填材中の 2 5 質量%しかない。したがって低剪断時の粘度は本願発明の必要条件を満たしているものの、高剪断速度時の粘度が高すぎてプラスチゾル組成物が微粒子化されず、エアレススプレーの実施が殆ど不可能になり、その他の評価ができなかった。

【 0 0 7 5 】

＜比較例 3、4 の考察＞

比較例 3 は、実施例 2 と同じ重合体微粒子を用いているが、平均粒子径が $4.44 \mu\text{m}$ の無機充填材のみを用いた場合である。この場合、高剪断速度時の粘度は最適条件範囲にあったが低剪断速度時の粘度が低すぎるため、塗装面にタレが発生し、塗布膜パターンが乱れ不良であった。

【 0 0 7 6 】

比較例 4 は、実施例 2 と同じ重合体微粒子と無機充填材を用いているが、可塑剤の量を 1 2 0 重量部に減らした例である。この場合には低剪断速度時の粘度も

高剪断速度時の粘度も高すぎて、エアレススプレーの実施が殆ど不可能であり、その他の評価も行えなかった。

【0077】

<比較例 5、6 の考察>

比較例 5 及び 6 は、実施例 1 と同じ充填材を用い、重合体微粒子についてはその一次粒子径を小さくした例である。いずれも重合体微粒子の一次粒子径が必要条件（500nm 以上）を満足しておらず、低剪断速度時の粘度が非常に高くなった。特に比較例 6 では重合体微粒子の一次粒子径がきわめて小さいため、高剪断速度時の粘度も高くなってしまい、エアレススプレーの実施が不可能になった。

【0078】

<実施例 8、9、10 の考察>

実施例 8 は実施例 1 と同じ重合体微粒子を用い、実施例 9、10 はそれぞれアセトアセトキシ基、エポキシ基を含有した重合体微粒子（A6）、（A7）を用いて、密着助剤として、ブロックイソシアネートとポリアミドポリアミンの配合条件を変えた例である。無機充填材は実施例 1 と同じ条件を用いた。実施例 8 及び 9 はブロックイソシアネート又はポリアミドポリアミンのいずれかが配合されているため、重合体微粒子中の官能基およびカチオン電着板上の官能基との結合により良好な密着性が得られた。実施例 10 では密着助剤であるブロックイソシアネート、ポリアミドポリアミンのいずれも配合されていないため、実施例 8 及び 9 に較べると密着性はやや低下するものの、重合体中の官能基によって密着性が発現しているため、十分な密着性が得られた。

【0079】

【表 1】

			実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	実施例 7
重合 体	重合体 No.		A 1	A 2	A 3	A 2	A 2	A 2	A 2
	一次粒子径 (nm)		600	1060	1940	1060	1060	1060	1060
	塩化ビニル重合体		無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
ブラス チソ ル配 合比 率	重合体		100	100	100	100	100	100	100
	無機 充 填 材	炭酸カルシウム 粒径 4.44 μ m	50	50	50	-	10	-	50
		炭酸カルシウム 粒径 0.97 μ m	-	-	-	-	-	100	-
		炭酸カルシウム 粒径 0.07 μ m	50	50	50	100	90	-	50
	可 塑 剤	D I N P	140	140	140	160	140	140	130
	他	フッソイソシアネート	5	5	5	5	5	5	5
ポリアミド・ポリアミン		5	5	5	5	5	5	5	
評 価 結 果	粘度 (Pa・s)	1 万 sec ⁻¹	0.55	0.50	0.49	0.28	0.83	0.60	0.79
		0.42sec ⁻¹	370	340	280	585	452	166	870
	プレス圧力適性		◎	◎	◎	○	○	◎	◎
	耐タレ性		◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
	塗膜の外観		◎	◎	◎	◎	◎	◎	○
	密着性		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

表中の略号は以下の通り。

D I N P : ジイソノニルフタレート

D O P : ジ 2 - エチルヘキシルフタレート

【 0 0 8 0 】

【表 2】

			比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	実施例 8
重合体	重合体 N. o .		A 2	A 2	A 2	A 2	A 4	A 5	A 6
	一次粒子径 (nm)		1060	1060	1060	1060	360	120	1060
	塩化ビニル重合体		無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し
プラスチック配合比率	重合体		100	100	100	100	100	100	100
	無機充填材	炭酸カルシウム 粒径 4.44 μ m	-	75	100	50	50	50	50
		炭酸カルシウム 粒径 0.97 μ m	-	-	-	-	-	-	-
		炭酸カルシウム 粒径 0.07 μ m	100	25	-	50	50	50	50
	可塑剤	D I N P	180	140	140	120	140	140	140
	他	フッロクイソシアネート	5	5	5	5	5	5	5
		ポリアミト・ポリアミン	5	5	5	5	5	5	-
評価結果	粘度 (Pa・s)	1 万 sec ⁻¹	0.07	1.30	0.89	1.35	0.68	1.22	0.48
		0.42sec ⁻¹	430	152	20	1750	1100	2440	320
	エラスチシテ-適性		△	×	◎	×	◎	×	◎
	耐タレ性		◎	-	×	-	◎	-	◎
	塗膜の外観		◎	-	◎	-	×	-	◎
	密着性		◎	-	◎	-	◎	-	◎

【0081】

【表 3】

			実施例 9	実施例 1 0
重 合 体	重 合 体 N o .		A 7	A 6
	一 次 粒 子 径 (nm)		1060	1060
	塩化ビニル重合体		無し	無し
プ ラ ス チ ソ ル 配 合 比 率	重 合 体		100	100
	無 機 充 填 材	炭酸カルシウム 粒 径 4.44 μ m	50	50
		炭酸カルシウム 粒 径 0.97 μ m	-	-
		炭酸カルシウム 粒 径 0.07 μ m	50	50
	可 塑 剤	D I N P	140	140
	他	ブロックイソシアネート	-	-
		ホリアミト・ホリアミン	5	-
評 価 結 果	粘 度 (Pa·s)	1 万 sec ⁻¹	0.58	0.46
		0.42sec ⁻¹	340	300
	エアレスフレー適性		◎	◎
	耐タレ性		◎	◎
	塗膜の外観		◎	◎
	密着性		◎	○

【0082】

【表 4】

重合体	モノマー組成(モル比)	
	内層	外層
A 1	MMA/nBMA 65/35	MMA/iBMA/MAA/2HEMA 67/29/2/2
A 2	MMA/nBMA 65/35	MMA/iBMA/MAA/2HEMA 67/29/2/2
A 3	MMA/nBMA 65/35	MMA/iBMA/MAA/2HEMA 67/29/2/2
A 4	MMA/nBMA 65/35	MMA/iBMA/MAA/2HEMA 67/29/2/2
A 5	MMA/nBMA 65/35	MMA/iBMA/MAA/2HEMA 67/29/2/2
A 6	MMA/nBMA/AAEM 65/35/2	MMA/iBMA/MAA/AAEM 67/29/2/2
A 7	MMA/nBMA/GMA 65/35/2	MMA/iBMA 70/30

表中の略号は以下の通り。

MMA：メチルメタクリレート

nBMA：n-ブチルメタクリレート

iBMA：i-ブチルメタクリレート

MAA：メタクリル酸

2HEMA：2-ヒドロキシエチルメタクリレート

AAEM：アセトアセトキシエチルメタクリレート

GMA：グリシジルメタクリレート

【0083】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明のアクリル系プラスチック組成物は、自動車用のアンダーコートやボディーシーラーとして加工する上で必要なエアレススプレー適性に優れ、良好な加工性・作業性を有する。また、ハロゲン原子を含有せず、塗布物の焼却時などに塩化水素ガスやダイオキシン等の有害物質を排出しないため、その工業的利用において製造設備や地球環境保全にもたらす効果は著しく大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 エアレススプレー適性が良好で、塗布後のタレが抑えられ、且つ、塗布物の焼却後も有害物質を排出しない、コーティング材およびシーリング材用途に適したプラスチゾル組成物を提供する。

【解決手段】 塩化ビニル系重合体を含有させず、平均粒子径が500nm以上の一次粒子から構成されるアクリル系重合体微粒子（A）、可塑剤（B）及び無機充填材（C）を必須構成成分として含有させ、剪断速度 10000 sec^{-1} における粘度が $0.1\sim1.0\text{ Pa}\cdot\text{s}$ （25℃）であり、かつ剪断速度 0.42 sec^{-1} における粘度が $100\sim1000\text{ Pa}\cdot\text{s}$ （25℃）に組成を調整してプラスチゾル組成物を形成する。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 6 0 3 5]

1. 変更年月日 1 9 9 8 年 4 月 2 3 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都港区港南一丁目 6 番 4 1 号
氏 名 三菱レイヨン株式会社

